

MENU

SEARCH

INDEX

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-277576

(43)Date of publication of application : 15.11.1988

(51)Int.Cl.

C04B 35/65

(21)Application number : 62-110556

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 08.05.1987

(72)Inventor : YASUTOMI YOSHIYUKI
NAKAMURA KOSUKE
KITA HIDENORI

(54) PRODUCTION OF CERAMIC HAVING HIGH DIMENSIONAL ACCURACY AND COMPOSITION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ceramic having high strength and dimensional accuracy, by adding a thermoplastic resin binder to a metallic Si powder, compression molding the mixture under heating to form a molded article having high volume filling ratio of the powder, removing the binder with heat and thermally sintering the product in a nitriding gas atmosphere.

CONSTITUTION: A binder composed of a thermoplastic resin (e.g. polyethylene) is added to metallic Si powder or an inorganic compound powder containing ≥ 45 vol.% of metallic Si powder and the mixture is kneaded under heating. The kneaded mixture is compression molded in hot state to form a molded article having a volume filling ratio of the powder of ≥ 70 vol.% and the binder in the molded article is removed with heat. The product is thermally sintered in a nitriding gas atmosphere to obtain a ceramic having high strength and dimensional accuracy and composed of particles of Si_3N_4 or an inorganic compound bonded with each other through particles and whiskers of Si_3N_4 produced from Si. The ceramic is suitable as a material for an engine, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)11月15日

C 04 B 35/65

8618-4G

審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁)

⑥ 発明の名称 高寸法精度セラミックスの製造法及び組成物

⑦ 特 願 昭62-110556

⑧ 出 願 昭62(1987)5月8日

⑦ 発 明 者 安 富 義 幸 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内

⑦ 発 明 者 中 村 浩 介 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内

⑦ 発 明 者 北 英 紀 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内

⑦ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑦ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

 $B = [(7S/20,000) + 3] \pm 2.5$

1. 発明の名称

高寸法精度セラミックスの製造法
及び組成物

〔但し、Bは原料粉末組成物100重量部に対す
るバインダの添加量(重量部)、Sは原料粉末の
比表面積(cm^2/g)を示す〕

で表わされる量を添加し加熱混練後、温間加圧
成形により粉末粒子体積充填率が70 vol%以上
の成形体を形成し、該成形体中のバインダを加
熱除去した後、窒化性ガス雰囲気中で加熱焼結
することにより、前記Siから生成した Si_3N_4 の
粒子及びウイスカにより Si_3N_4 または無機
化合物の粒子間を連結することを特徴とする高
寸法精度セラミックスの製造法。

2. 特許請求の範囲

1. 金属Si粉末または金属Si粉末を45 vol%
以上含む無機化合物粉末に、熱可塑性樹脂から
成るバインダを添加し加熱混練後、温間加圧成
形により粉末粒子体積充填率が70 vol%以上の
成形体を形成し、該成形体中のバインダを加熱
除去した後、窒化性ガス雰囲気中で加熱焼結す
ることにより、前記Siから生成した Si_3N_4 の
粒子及びウイスカにより Si_3N_4 または無機化
合物の粒子間を連結することを特徴とする高寸
法精度セラミックスの製造法。

2. 金属Si粉末または金属Si粉末を45 vol%
以上含む無機化合物粉末に、熱可塑性樹脂から
成るバインダを

3. 金属Si粉末または金属Si粉末を45 vol%
以上含む無機化合物粉末と熱可塑性樹脂から成
るバインダを含み、該組成物の150℃の見掛け
粘度が $(3 \sim 90) \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ であることを
特徴とする高寸法精度セラミックス用組成物。

4. 金属Si粉末または金属Si粉末を45 vol%

以上含む無機化合物粉末と熱可塑性樹脂から成るバインダを含み、該バインダ量が

$$B = [(7S/20,000) + 3] \pm 2.5$$

〔但し、Bは原料粉末組成物100重量部に対するバインダの添加量(重量部)、Sは原料粉末の比表面積(cm^2/g)を示す〕

であることを特徴とする高寸法精度セラミックス用組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高寸法精度セラミックスの製造法およびその組成物に関する。

〔従来の技術〕

一般に、エンジンやタービンなどの構造材料に適するエンジニアリングセラミックスとしては、耐熱性に優れたSiCやSi₃N₄などが知られている。そして、これらの焼結技術としては、常圧

硬く脆いために加工が容易でないことが、エンジニアリングセラミックスの普及しにくい理由の一つでもあり、これまでに高強度、低寸法変化率で、かつ、高寸法精度のセラミックスの実用的な製造技術がないと云っても過言ではない。

本発明の目的は、焼結時の寸法変化率が小さく、高温強度、耐熱衝撃性に優れ、ほとんど機械加工の不用な高寸法精度のニアネットシェイプに適したセラミックスの製法並びにその組成物を提供することにある。更に、成形時の流動性に優れ、かつ、高強度の焼結体を得るのに適した原料組成物を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、金属Si粉末または金属Si粉末を45 vol%以上含む無機化合物粉末に、バインダとしての熱可塑性樹脂を添加し加熱混練後、湿間加圧成形によりし、粉末粒子体積充填率を70 vol% (成形体中に占める粉末粒子の体積比率)以上の成形体を形成し、該成形体中のバインダを加熱除去した後、窒化性ガス雰囲気中で加熱焼結すること

焼結法、加圧焼結法、反応焼結法がある。その中で常圧焼結法、加圧焼結法は焼結前後の寸法変化率が15~20%あり、変形し易く寸法精度も悪い。一方、反応焼結法は、他の材料に比較して焼結時の寸法変化率が小さいことが知られているが、特開昭58-140375号に示されるように、それでも1~1.5%程度変化する。

また、焼結時の寸法変化が小さい材料として、従来から耐火物に使用されているSi₃N₄結合材があるが、特開昭58-88169号に示されるように機械強度が50 MN/m²程度で、構造用材料としては不適當である。

また、本願の出願人が先に出願した特開昭61-201662号では、焼結時の寸法変化率においては、充分小さいものを得ることができるが、組成物の流動性に問題があり、複雑形状の成形体が成形しにくい。また、焼結体の強度アップの点においてもその特徴が充分生かされていなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

焼結時の寸法変化率が大きいことや、焼結体が

により、前記Siから生成したSi₃N₄の粒子及びウイスカにより前記Si₃N₄および無機化合物の粒子間を結合することの特徴とする高強度かつ高寸法精度セラミックスの製造法にある。

また、本発明は、金属Si粉末または金属Si粉末45 vol%以上含む無機化合物粉末と熱可塑性樹脂から成るバインダを含み、該組成物の150℃の見掛け粘度が $(3\sim 90) \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ であることを特徴とする高寸法精度セラミックス用組成物にある。

上記において、Si粉末の配合比が45 vol%未満では、焼結時の寸法変化率を小さくすることができないばかりか、充分な強度のセラミックス焼結体が得られない。本発明においては、Si粉末の配合比が45 vol%以上とすることにより、焼結時の寸法変化率が0.2%以内とすることが可能である。もちろんSiが100%であってもさしつかえない。

また、成形体の粉末粒子体積充填率が70 vol%未満では、充分な強度のセラミックス焼結体が得

られない。70 vol%以上にすることによって、曲げ強さ約300 MN/m²以上の強度をもつ焼結体を得ることができる。特に、強度向上の点で最も有効な手段である。

前記無機化合物としては酸化物、炭化物、窒化物、酸窒化物、ケイ化物、ホウ化物の少なくとも一種から選ばれ、かつ、該無機化合物はその融点または昇華温度が1400℃以上であることが望ましい。

上記無機化合物としては、例えば、TiN, Si₃N₄, Si₂N₂O, TiC, TiO₂, AlN, Al₂O₃, SiO₂, ZrN, ZrO₂, ZrC, TiB₂, ZrB₂, Cr₂C₃, Cr₇C₃, CrB, Cr₂B, Cr₂N, WC, W₂C, WSi₂, TiSi₂, ZrSi₂, Fe₂C, VC, VN, CeC₃, MgO, Mo₂N, Mo₂C, MoB, ThC, HfN, HfC, TaN, TaC, TaB₂, NbN, BeO, WN, CaO, TaSi₂, CrSi₂などがある。

上記無機化合物中、ケイ化物およびホウ化物は窒化性ガス中において焼結する際、窒素と反応す

るために、焼結条件が不適切であると焼結体にクラックが入ることがあるので、炭化物、窒化物、酸窒化物を用いる方がよい。

本発明においては、金属Si粉末はFeを含むフェロSiを用いることができる。但し、Feが焼結体中に残存し高温強度を低下させることがある。

上記Si粉末の粒径は10μm以下、好ましくは1μm以下が、また、無機化合物の粉末の粒径は100μm以下、好ましくは20μm以下が望ましい。これらは市販品をそのまま用いてもよいが、ミルなどにより粉砕し丸みを帯びた粒子として使用するのがよい。

前記無機化合物粉末は、その一部をウイスカに換えてもよい。この場合ウイスカの配合量は、焼結体組成中55 vol%以下が望ましい。これより多くなると、原料の均一なブレンドができない場合がある。また、添加するウイスカとしては、平均アスペクト比200以下、平均長さ200μm以下が好ましい。

前記バインダ樹脂としては、こうしたセラミッ

クス焼結のための予備成形体の作成に用いられている熱可塑性樹脂を用いることができる。例えば、ポリビニルブチラール、ポリエチレン、ポリシリコン、合成ワックスなどがある。

本発明は、これらバインダが重要な役目を有し、成形体の粉末粒子充填率を70vol%以上とするのに、このバインダの添加量が大きな作用を及ぼす。

本発明らはこの点についても種々検討を重ね、原料粉末の比表面積と該原料粉末100重量部当たりのバインダ添加量との間に極めて深い相関関係があることを導き出し、本発明に到った。

先ず、原料粉末の比表面積S(cm²/g)は次式によって求めることができる。

$$S = \frac{6}{\rho \cdot d}$$

但し、ρは密度、dは平均粒径(μm)である。そして、上記比表面積Sと、成形体の粉末粒子充填率を70vol%以上とするバインダ量B(原料粉末組成物100重量部に対する重量部)との関係は次式で示される。

$$B = [(7S/20,000) + 3] \pm 2.5$$

上記の式で与えられる範囲内のバインダ量を添加することによって、成形体の粉末粒子充填率を70 vol%以上にすることができ、曲げ強さ約300 MN/m²以上の焼結体を提供することができる。

上記バインダ量を配合した原料組成物は、後述するように、その見掛け粘度が(3~90)×10⁻⁴ N・s/m²の範囲内となり、この粘度範囲を選択することによって、成形時の流動性が予測でき、かつ、充填率70vol%以上の成形体を得ることができるので、ニアネットシェイプに適した組成物を提供することができる。

とくに原料組成物の流動性の点からは、Si粉末として粒径1μm以下のものを用い、バインダには、ポリエチレン15~60重量%、ワックス30~70重量%およびステアリン酸5~25重量%の割合で配合したものを添加するのがよい。

上記バインダ樹脂を添加した原料組成物は、充

分混練した後成形される。成形方法は、射出成形、プレス成形、ラバープレス成形、押出し成形、金型粉末成形など形状と要求特性に応じて選択することができるが、バインダ樹脂の軟化温度以上で温間成形する。例えば、メカニカルプレスを用いて成形する場合には、成形圧は $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 程度で行なうのがよい。

上記成形体は、焼結前に脱脂（脱バインダ）する。脱脂は、室温から約 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ で徐々に温度を上げ、約 500°C まで加熱することにより行なうことができる。

上記成形体を窒素及び／又はアンモニア、または必要に応じて水素、アルゴン、ヘリウムなどを加えた還元性ガス雰囲気中で金属Siの融点未満（ 1410°C 未満）、特に $1100\sim 1350^\circ\text{C}$ で加熱するのが好ましく、焼結温度までの昇温速度は $4^\circ\text{C}/\text{h}$ が適当であり、これによって容易に焼結することができる。なお、必要に応じてホットプレスしてもよい。

焼結体は、その気孔率が30%以下とするのが

好ましい。気孔率が30%を超えると強度が小さくなる。気孔率を30%以下とするには、前記成形体の粒子体積充填率を70vol%以上にするこ

とによって達成することができる。また、焼結体中には、焼結過程で Si_3N_4 のウイスカが生成するが、該ウイスカは反応生成相に対して1~70vol%、特に10~30vol%含まれていることが好ましい。

【作用】

本発明のセラミックスが、焼結時の寸法変化率（約0.15%以下）が小さく、曲げ強さが $300\text{MN}/\text{m}^2$ 以上のものが得られる理由は、次のことが考えられる。

まず、第一に焼結時の寸法変化率は、還元性雰囲気中で焼結することにより生成される Si_3N_4 のウイスカが大きく寄与している。これは、第1、2図から明らかである。

図は、Siと無機化合物の混合物に熱可塑性樹脂を9重量部添加して加熱混練し、温間加圧成形後、脱バインダして窒素ガス中で焼結した時の原

料配合比〔 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{無機化合物})$ 〕と、焼結時の寸法変化率及び曲げ強さの関係を示すが、Si量の増加に従い生成 Si_3N_4 のウイスカが増加し、強度は増す。但し、焼結時の寸法変化率は大きくなるが、実用上問題となるほどではない。

これは、焼結時に生成するウイスカが焼結体の粒子間を密に連結するためと考える。特に45vol%以上になると曲げ強さ $300\text{MN}/\text{m}^2$ 以上の焼結体を得られるのは、こうした連結網が多くなるためと考える。

次に、第3、4図にSi配合比を60vol%として、バインダ樹脂量と曲げ強さの関係を示す。図から、バインダ樹脂量が曲げ強さに大きく影響することが判る。これは成形体の体積充填率が影響している。

原料粉末自体は脆性の固体微粉末粒子であり、そのまま加圧したのでは充填が困難である。そのため、バインダを加えて粉体の流動性を助け、かつ成形体の強度を高める必要がある。バインダ添加により焼結体の強度が変わるが、これは成形

体の粒子体積充填率（密度）に関係することは前に述べた。バインダ量を増していくと、混合物の加温下の流動性は良好となり、加圧成形が容易になる。その結果成形体の粒子体積充填率が向上する。しかし、原料粉が理想的な密充填にあるときの空孔の割合以上にバインダを添加すると、原料粉がバインダ中に孤立したような状態となり流動性は良くなるが、成形体中の固形分率が低下し、その結果成形体の粒子体積充填率が低下し、焼結体の気孔率が大きくなって、焼結体強度の低下につながる。

既述のように、還元性雰囲気中で加熱焼結されることにより、Si粉末から生成するウイスカが粒子相互間を連結すると共に粒子間空隙を埋め、焼結体中に3次的に成長するため、高粘性のセラミックスが得られる。

本発明のセラミックスは、粒子体積充填率70vol%以上の成形体中の、金属Si粉末から生成した窒化物により粒子相互間を連結するので、焼結時の寸法変化率が小さく変形もない。

なお、本発明において、金属Siから生成する粒子およびウイスカは窒化物であることが好ましい。酸窒化物または酸化物は、高温強度が低下する傾向がある。

〔発明の効果〕

本発明によれば、焼結時の寸法変化率が0.2%以内で、曲げ強さ約300MN/m²以上のセラミックスをニアネットシェイプにより得られる。これは、焼結後の機械加工等をほとんど必要としないので、エンジンやタービンなどの構造用部品をはじめ各種の分野に応用することができる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

〔実施例〕

実施例1～6

平均粒径16 μ mのSiC粒子と平均粒径0.9 μ mの金属Siを第1表に示す原料配合比の混合粉末500gに成形用バインダとしてポリエチレン(メルトインデックス1.5)21%,ポリエチレン系ワックス(PE-520ヘキストジャパン製)43%,ブレンドワックス(D-556中京油脂製)21%,ステアリン酸15%の割合で配合したものを8～12重量部添加し加圧ニーダで160℃、5時間混練した。そして、混練物を破砕した後、供試原料とした。これらの原料をメカニカルプレスを用いて成形圧力1000kgf/cm²、温度160℃で直径50mm、厚さ20mmのものに成形した。得られた成形体の粒子体積充填率は70vol%以上である。この各成形体から成形バインダを除去した後、窒素雰囲気中1100℃から1350℃まで4℃/hの昇温速度で長時間かけて加熱した。これにより、Si₃N₄のウイスカ/粒子=1/9の焼結体を得た。ここで、このウイスカ/粒子の配合比は加熱昇温速度、保持時間

を変化させることにより調整することが可能である。また、ウイスカ/粒子の割合は、焼結体の走査電顕観察及び透過電顕観察から求めることができる。

得られた焼結体の特性を第1表に示す。破壊靱性値は、3×4×40mmの試験片にダイヤモンドホイールで0.5mmの切欠きを入れたノッチドビーム法で測定した。熱衝撃値は焼結体を1250℃で30分間保持した後、水中に投入して急冷し、亀裂が発生するまで反復し、その回数を以て比較した。次に、第2表の比較例1～6に示す組成の混合粉末を調整した。この混合粉末は、焼結助剤としてY₂O₃を含有させている。これを前記と同様に成形し、1700℃で5時間焼結し焼結体を得た。得られた焼結体の特性を第2表に示す。

第1図にSiC含有量と焼結時寸法変化率の関係を示す。本発明品(A)は、Si₃N₄粉末とSiC粉末に焼結助剤Y₂O₃を添加したもの(B)と比較して寸法変化率が極めて小さく優れた焼結体を得られる。

第1表

実施例	原料(vol%)		成形体 粒子体積 充填率(%)	焼結体組成(vol%)		焼結時 寸法変化率(%)	曲げ強さ(MN/m ²)		破壊靱性値(MN/m ^{3/2})	熱衝撃値(回)
	Si	SiC		Si ₃ N ₄	SiC		室温	1200℃		
1	100	0	72	100	0	0.13	584	582	5	43
2	90	10	75	90	10	0.12	512	510	6	45
3	80	20	74	80	20	0.12	490	489	7	50
4	70	30	73	70	30	0.12	430	430	7	50
5	60	40	75	60	40	0.12	390	390	7	50
6	45	55	74	45	55	0.12	310	310	6	49

第2表

比較例	焼結体組成 (vol%)			曲げ強さ (MN/m ²)		破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	熱衝撃値 (回)
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	SiC	室温	1200℃		
1	93	7	0	753	352	5	21
2	84	6	10	518	321	3	21
3	75	5	20	462	255	3	18
4	66	4	30	391	211	3	17
5	57	3	40	358	208	3	15
6	42	3	55	211	127	2	15

実施例7～49

実施例5と同様にしてSiC粉末の代わりに第3表に示す無機化合物を添加して同様に成形、焼結した。得られた焼結体の特性を第3表に示す。

第3表から、本発明品は、高温強度、破壊靱性、耐熱衝撃性が優れている。また、焼結時の寸法変化率はいずれも第1図の曲線(A)とほぼ同様の値を示した。

第3表(1)

実施例	焼結体組成中の原料無機化合物(40vol%)	曲げ強さ (MN/m ²)		気孔率 (%)	破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	熱衝撃値 (回)
		室温	1200℃			
7	TiN	358	351	12	7	48
8	Si ₃ N ₄	362	354	12	5	45
9	Si ₃ N ₄ O	341	330	13	6	48
10	TiC	367	358	12	7	48
11	TiO ₂	357	352	12	7	47
12	AlN	365	360	11	7	50
13	Al ₂ O ₃	351	343	12	7	48
14	SiO ₂	342	336	13	6	45
15	ZrN	361	356	11	7	51
16	ZrO ₂	356	345	12	7	49
17	ZrC	356	354	12	7	52
18	TiB ₂	332	330	13	6	48
19	ZrB ₂	341	335	13	6	48
20	Cr ₂ C ₃	356	352	12	7	51
21	CrB	332	329	13	6	47
22	Cr ₂ N	365	359	11	7	53
23	Cr ₂ C ₃	355	353	12	7	51
24	WC	346	341	12	7	47
25	W ₂ C	346	343	12	7	47
26	WSi ₂	331	330	13	6	45
27	TiSi ₂	333	328	13	6	45
28	ZrSi ₂	338	335	13	6	45
29	Fe ₂ C	362	359	11	8	52
30	VC	356	346	12	7	49
31	VN	367	364	11	7	51
32	CeC ₂	367	366	11	7	50
33	MgO	336	328	13	6	45
34	Mo ₂ N	349	346	12	7	49
35	Mo ₂ C	365	346	12	7	50

第3表(2)

実施例	焼結体組成中の原料無機化合物(40vol%)	曲げ強さ (MN/m ²)		気孔率 (%)	破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	熱衝撃値 (回)
		室温	1200℃			
36	MoB	336	324	13	6	45
37	ThC	368	358	12	7	50
38	HfN	359	355	12	7	52
40	HfC	357	354	12	7	52
41	TaN	349	347	12	7	49
42	TaC	347	346	12	7	51
43	TaB ₂	341	332	13	7	46
44	NbN	338	331	13	7	47
45	BeO	359	358	12	7	50
46	WN	356	352	12	7	52
47	CaO	352	347	12	7	50
48	TaSi ₂	335	331	13	7	48
49	CrSi ₂	332	328	13	7	47

実施例50～53

実施例5のSiC粉末の代わりに第4表に示すSiCウイスカを添加し、同様に成形、焼結し焼結体を得た。得られた焼結体の特性を第4表に示す。また、焼結時寸法変化率はいずれも0.13%以内であった。これより、原料ウイスカの平均アスペクト比は200以下、平均長さは200μm以下が好ましいことが判る。

第4表

実施例	結体組成中の原料 ウイスカ(40vol%)		曲げ強さ (MN/m ²)		破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	熱衝撃値 (回)
	平均アスペクト比	平均長さ (μm)	室温	1200℃		
50	180	50	364	356	8	55
51	50	150	374	375	8	55
52	230	100	310	305	6	50
53	50	220	312	310	6	50

実施例54～60

実施例1～6と同様にして成形体を作製した。そして、窒素雰囲気中1400℃まで段階的に加熱時間を変えて焼結を行い、Si₃N₄ウイスカの生成量を調整し、焼結体を得た。得られた焼結体の試験結果を第5表に示す。以上より生成Si₃N₄相100vol%に対して、1～70vol% Si₃N₄ウイスカが存在する本発明品は特に靱性に優れていることが判る。

実施例61～65

Siを55vol%, SiCを45vol%とし、成形用バインダの添加量を5～13重量部と変えることにより、成形体の粒子体積充填率を変化させた場合の焼結体の各特性値を第6表に示す。また第5図に成形体の粒子体積充填率と曲げ強さの関係を示す。これより成形体の粒子体積充填率を70vol%以上とするのが好ましいことが判る。

第6表

実施例	成形体 粒子体積 充填率 (%)	曲げ強さ (MN/m ²)		破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	熱衝撃値 (回)
		室温	1200℃		
61	65	154	154	3	42
62	69	257	254	3	48
63	70	310	310	5	48
64	73	359	358	6	50
65	75	390	390	7	50

第5表

実施例	焼結体組成 (vol%)			曲げ強さ (MN/m ²)		破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	熱衝撃値 (回)
	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ ウイスカ	SiC	室温	1200℃		
54	49.5	0.5	50	330	334	6	50
55	40	10	50	332	332	7	50
56	30	20	50	334	331	7	50
57	20	30	50	332	331	7	50
58	15	35	50	335	332	6	50
59	49.7	0.3	50	331	332	4	50
60	10	40	50	334	332	4	50

実施例66～80

実施例1と同様にして、原料配合比および成形バインダ量を変えて成形した成形体の粒子体積充填率を第7表に示す。

また、原料の比表面積に対する適正バインダ添加量との関係は第6図のようになり、ハッチングした範囲内であれば、成形体の粒子体積充填率を70vol%以上にすることができる。

第7表

実施例	原料 (重量部)		原料の 比表面積 (cm ² /g)	成形バイン ダの添加量 (重量部)	成形体粒子 体積充填率 (vol%)
	Si	SiC			
66	60	40	17100	5.0	65
67	60	40	17100	6.5	70
68	60	40	17100	9.0	76
69	60	40	17100	11.5	70
70	60	40	17100	12.5	64
71	90	10	25100	6.5	64
72	90	10	25100	9.3	70
73	90	10	25100	11.8	75
74	90	10	25100	14.3	70
75	90	10	25100	16.3	63
76	50	50	14500	4.1	63
77	50	50	14500	5.6	70
78	50	50	14500	8.1	76
79	50	50	14500	10.5	70
80	50	50	14500	12.4	62

実施例 8 1

実施例 66～80の原料と成形バインダの混練物について、フローテストを用い見掛け粘度を測定した。

見掛け粘度と成形体の粒子体積充填率との関係を第7図に示す。見掛け粘度は、その値が小さいほど流動性がよいことを示し、成形性に優れたものと云うことができる。

なお、測定条件は、直径6mm、長さ6.8mmのノズル有するものを用いて、温度150℃、圧力39MN/m²で測定した。

図より、見掛け粘度(3～90)×10⁻³N・s/m²の範囲の組成物を用いることにより、粒子体積充填率を70vol%以上とすることができる。また、見掛け粘度も上記範囲であれば比較的低いので、複雑形状の成形体の作成も容易である。

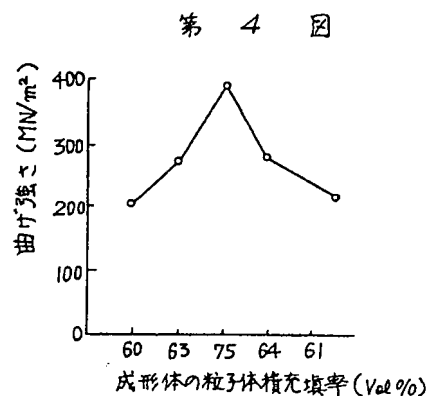
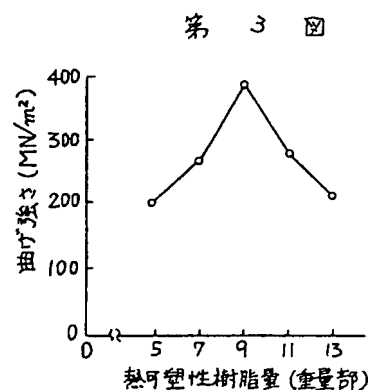
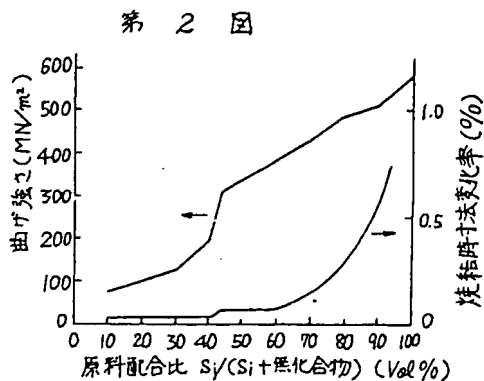
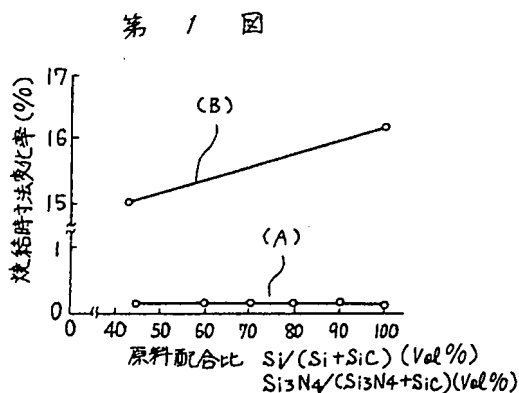
および[Si₃N₄/(Si₃N₄+SiC)]と焼結時寸法変化率並びに曲げ強さの関係を示す図、第3図はバインダ樹脂量と曲げ強さの関係を示す図、第4、5図は成形体の粒子体積充填率と曲げ強さの関係を示す図、第6図は原料粉末の比表面積と成形バインダ量との関係を示す図、第7図は原料組成物のフローテストによる見掛け粘度と粒子体積充填率との関係を示す図ある。

(A)・・・本発明、(B)・・・比較例

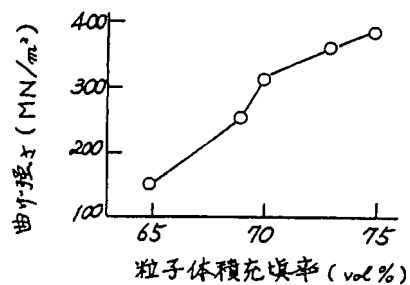
代理人 井理士 小 川 勝 男

4. 図面の簡単な説明

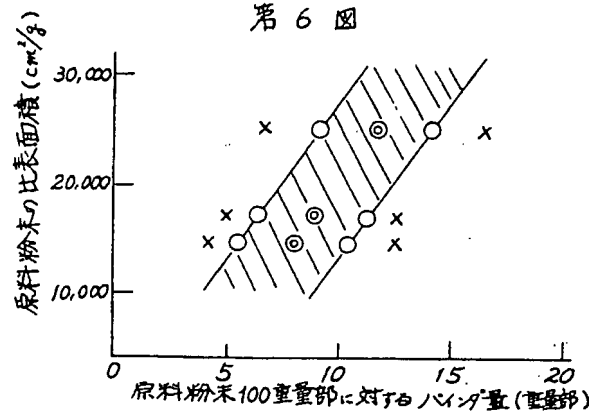
第1図は焼結時の寸法変化率と原料配合比の関係、第2図は原料配合比[Si/(Si+無機化合物)]



第5図



第6図



第7図

